

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月17日

C 02 F 1/44
B 01 D 71/82J 8014-4D
8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 超純水精製方法

⑯ 特 願 平2-194771

⑰ 出 願 平2(1990)7月25日

⑱ 発 明 者 豊 本 和 雄 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

超純水精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 25℃における電気比抵抗値が $17.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の超純水を、重金属イオンとキレート的に結合しうる官能基を膜および孔の表面に有する多孔性膜を用いて、膜の内部での上記超純水のみかけの滞留時間を0.1～300秒として濾過する超純水精製方法

2. 多孔性膜が、膜1g当り0.3ミリ当量以上のイミノジ酢酸基が膜および孔の表面に化学的に結合されたものである請求項1記載の方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体工業、特に高集積度半導体を製造する際に用いられる超純水の精製に関するものである。

(従来技術)

半導体製造に用いられる超純水は、極めて高品

質のものが要求される。

すなわち、一般工業用水等を凝集沈澱及び砂濾過で処理したのち、酸素および炭酸ガス等のガスを抜き、紫外線照射し、ついで逆浸透膜で処理し、その後低圧UVで照射酸化し、イオン交換樹脂等で処理する。さらに限外濾過膜で微粒子、バイロジェン等を完全に除去し、ユースポイントに送り、ファイナルフィルター（主にマイクロフィルター）で処理したのち使用される。

最近、半導体製造技術は集積度が16 Mbit等精密化するにつれますます高度化し、pptオーダー（ 10^{-12} 分の1のオーダー）レベルのメタルイオンも問題視されるようになった。さらに、最近の報告では、アルカリ金属類よりも超純水製造に用いられる逆浸透膜の運転に用いられる高圧ポンプから発生する重金属イオン等の存在がより問題にされている。また、半導体ウエハーの加工においても重金属イオンの影響が重大視されている。このようなごく微量存在する重金属を除去する方法として、前記の処理方法ではすでに不満足とな

ってきており、特に末端の部分で使用される限外濾過やマイクロフィルターではこのレベルに到達するのはむずかしい。

また、限外濾過膜の前に使用されるイオン交換樹脂（ポリッシャー）でも pptレベル以下を除去する事はむずかしいのが現状である。

（発明が解決しようとする課題）

本発明の目的は、半導体工業等において使用される超純水中に含まれる pptレベル以下の重金属イオンを除去精製する方法を提供することである。（課題を解決するための手段）

本発明の超純水精製方法は、25℃における電気比抵抗値が $17.0\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の超純水を、重金属イオンとキレート的に結合しうる官能基を膜および孔の表面に有する多孔性膜を用いて、膜の内部での上記超純水のみかけの滞留時間を0.1～300秒として濾過することとを特徴とする。

本発明の方法は、従来の精製方法のできるだけ後段、すなわち従来方法のポリッシャーのあとに使用される限外濾過膜またはユースポイントで使

用されるマイクロフィルター部分の代替として採用されるのが好ましい。また、25℃における電気比抵抗値が $17.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の水質を有する高純度水を処理するには、やはりできるだけ後段で高精度に精製するのが好ましい。

本発明で用いられる多孔性膜は、膜表面および孔の表面に、重金属と結合することのできるキレート基を有する。好ましくは、多孔質の基材膜の膜表面および孔の表面に、多孔性膜1g当り0.3ミリ当量以上のキレート基が結合した、平均孔径が $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率20～90%、厚み $10\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ の多孔性膜が用いられる。

基材膜の材質としてはポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンまたはポリスルホンからなる膜が用いられ、ポリオレフィンまたはオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体からなる膜が好ましく用いられる。

ポリオレフィンの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンおよびこれらの混合

物があげられる。オレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体の例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンおよびヘキサンから選ばれる少なくとも1つと、例えばテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンなどのハロゲン化オレフィンとの共重合体があげられる。

基材膜の構造は、延伸法やエッチング法により得られる直孔貫通型の孔を有するものよりも、マイクロ相分離法や混合抽出法などにより形成される三次元網目構造が好ましい。特に、特開昭55-131028号公報に示された膜構造が好ましい。

基材膜の形状は、平膜状膜（ブリーツ状、スパイラル状を含む）、チューブ状膜、中空糸状膜のいずれでもよいが、中空糸状膜が好ましい。

基材膜へのキレート基の結合は、キレート基が化学的に結合したものをを用いるのがよく、その結合は直接でもよく、またキレート基を含有する重合体が結合されていてもよい。

場合によっては、キレート基は基材膜に直接結合させずに、コーティング、表面架橋重合体等へ

の直接付加などの手段により、間接的に膜に含有させてもよい。しかし、最も好ましいのは、キレート基がグラフト鎖を介して膜に化学的に結合されたものである。

超純水中に存在する重金属イオンとは、具体的には鉄、ニッケル、銅、コバルト、亜鉛等のイオン類である。したがって、本発明に用いられるキレート基として最も好ましい例は、イミノジ酢酸基（ $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ）を官能基とする場合である。キレート基は乾燥状態での多孔性膜1g当り0.3ミリ当量以上となるよう結合されている。好ましくは1.5ミリ当量以上10ミリ当量以下のキレート基を含有した多孔性膜が使用可能である。この範囲外では膜のイオン除去能力または透水能力の低下を招くことがある。ここでミリ当量とは官能基のミリ当量をさしており、たとえばイミノジ酢酸1ミリモルは2ミリ当量である。

本発明におけるキレート基の量は、多孔性膜1g当りのミリ当量を指すが、ここで膜1gとは、膜のかなりマクロ的な重量を基準にした値のこと

であり、例えば、膜表面の一部、又は内部の一部だけを取り出した重量のことではない。膜の優れた機械的性質を保持したままキレート基を結合させるには、出来るだけ膜及び孔の表面に均一に、より優先的にキレート基を存在させた方が好ましいので、当然部分的な不均質性は許容される。従って、ここで言う膜1gと言う意味は、膜の全面にわたって平等に加味測定された値を示しており、極く微視的な観点での重量を意味していない。

多孔性膜の平均孔径は0.01~5 μm 、好ましくは0.01 μm ~1 μm の範囲から選ばれる。この範囲より小さい場合は透水能力が実用性能上充分でなく、またこれより大きいところではイオン除去性が問題となってくる。

平均孔径の測定には多くの方法があるが、本発明においては、ASTM F-316-70に記載されている通常エアフロー法と呼ばれる空気圧を変えた場合の乾燥膜と湿潤膜の空気透過流速から測定する方法に準拠する。

多孔性膜の空孔率は20%~90%、好ましく

は50%~80%の範囲にあるものが用いられる。ここで空孔率とは、あらかじめ膜を水等の液体に浸漬し、その後乾燥させて、その前後の重量変化から測定したものである。空孔率が上記範囲以外においては、それぞれ透過速度、機械的性質の点で好ましくない。

基材膜を構成する重合体の側鎖にキレート基を導入する方法、例えば、ポリエチレンの側鎖にイミノジ酢酸基を導入する方法としては、ポリエチレン膜を電子線等で照射した後、スチレンを気相中でグラフトさせ、その後イミノジ酢酸を反応させる方法などが採用される。

また、あらかじめポリエチレン膜に電子線等を照射後、グリシジルメタクリレートを気相中でグラフトさせ、その後イミノジ酢酸を付加する方法も好ましい方法である。

前記キレート基を基材膜へ導入するには、膜に成形する前の重合体に導入することもできるが、膜に成形した後膜の内外面及び孔の表面部に化学的に付加結合させる方法が好ましい。キレート基

は出来るだけ均一に、膜の各表面に結合させるのが望ましいが、膜の孔の表面に優先的に結合させた方が良い場合もある。

キレート基を膜に結合するグラフト鎖としては、グリシジルメタクリレートに由来するものが好ましい。

前記キレート基を有する多孔性膜は、イオン交換樹脂に比して比較にならないほど孔径が小さい(樹脂は数十 μm から百 μm であるのに対し、膜は5 μm 以下)。したがって、前記膜のイオン除去性能(率)はイオン交換樹脂と比べものにならないほどすぐれており、放射性同位元素法で測定した場合、0.01ppb以下まで除去可能である。

この事は、イオンの膜への吸着挙動がイオン交換樹脂の場合とは大きく異なり、複数の重金属イオンが原水側から濾水側へ層状に時間と共に膜へ吸着されること、および、キレート基との吸着平衡性の相当異なる複数の重金属イオンが含有されていても、等しく効率良く除去される事を示している。

この事実は膜法での、複数の重金属イオンの除去精製の優秀性を示すものである。膜中でのイオンと水素の平衡による律速効果は、イオン交換樹脂の場合に比し、相当に小さい。

本発明では、前記キレート基を有する多孔性膜を用いて、25℃における電気比抵抗値が17.0m $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の超純水を、膜中での前記超純水のみかけの滞留時間を0.1~300秒、好ましくは0.2~100秒として濾過する。

みかけの滞留時間とは、濾過速度 $F\text{ cm/sec}$ 、膜厚 $T\text{ cm}$ としたとき、 T/F で示される。

このいわゆるみかけの滞留時間の制限条件は、一般にイオン交換樹脂の場合に比し、圧倒的に高透過速度側にあることが多い。

T/F が0.10秒未満では得られる水の電気比抵抗値は目的レベルに達しない。また、300秒を越える場合は経済性の点で好ましくない。

以下に本発明を実施例によって説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

(実施例)

実施例 1

微粉硅酸(ニブシルVN3LP)22.1重量部、ジブチルフタレート(DBP)55.0重量部、ポリエチレン樹脂粉末(旭化成樹脂製SH-800グレード)23.0重量部の組成物を予備混合した後、30ミリ2軸押出機で中空糸状に押出した後、1,1,1-トリクロロエタン(クロロセンVG(商品名))中に60分間浸漬し、DBPを抽出した。更に温度60℃の苛性ソーダ40%水溶液中に約20分間浸漬して微粉硅酸を抽出した後、水洗、乾燥した。

得られた多孔質の基材膜に電子加速機(加圧電圧1.5Mev電子線電流1mA)を用いて窒素雰囲気下100KGYで電子線を照射した後、グリンジルメタクリレートを気相中でほぼ完全にグラフトさせて洗浄乾燥した。

グリンジルメタクリレートの付加量はもとの基材膜1グラム当たり1g(7.0ミリ当量)であった(重量法によった)。

つぎに、炭酸ナトリウムでpHを12に調整したイミノジ酢酸ナトリウムの0.4mol/l水溶液中に、このグラフト膜を浸して80℃で24時間反応させ、中和後水洗してイミノジ酢酸基が多孔性膜1g(乾燥状態での測定値)当たり0.7ミリモル(1.4ミリ当量)結合した多孔性膜を得た。得られた多孔性膜は内径0.7mm、厚さ0.25mm、空孔率50%、平均孔径0.20μmであった。なお、イミノジ酢酸基の定量は、重量法とコバルトイオン吸着平衡法の2つから計算した。

上記中空糸状多孔性膜2000本を、2コのノズルを有する外径3インチのポリスルホン製外筒へ収納し、膜の有効長110cmのモジュールを組み立てた。ここでモジュールとは、膜の両端部において膜束と外筒端部がエポキシ樹脂で液密にシールされ、膜は両端面において開口して、外筒端部にリングを介して取り付けられたノズルを有するキャップが形成する空間と連通し、かつ外部と通じている従来より公知の濾過装置である。

供給用水として、前処理後逆浸透膜、UV、ポ

リッシャーおよび限外濾過膜で処理された、以下の水質を有する超純水を使用した。

供給用超純水の水質

25℃における電気比抵抗値¹⁾ 17.5 mΩ・cm

Feイオン濃度²⁾ (ppt) 45

Cuイオン濃度 (ppt) 20

Znイオン濃度 (ppt) 25

1) 栗田工業製 KX-4 による測定値

2) I.C.P.質量分析計(セイコー電子工業製 SPQ 6500)による測定値

この超純水を前記モジュールへ供給し、下記の条件で濾過処理した。濾過精製したのちの水質を第1表に示す。

第 1 表

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
濾過条件	みかけの滞留時間(秒)	2	0.09	2
	25℃における比抵抗値(mΩ・cm)	17.9	17.6	17.5
	Feイオン濃度(ppt)	注) 検出限界値以下	30	48
	Cuイオン濃度(ppt)	(同上)	12	16
精製後の水質	Znイオン濃度(ppt)	(同上)	10	20

注) 検出限界値 : 数 ppt (I.C.P.質量分析計による)

比較例 1

濾過条件を第1表のようにした以外は実施例1を繰返した。結果を第1表に示す。

比較例 2

モジュールのかわりに、ミリポア社製のマイクロフィルター、デュラポア CVGL .01 TP3を用いた以外は実施例1と同一の濾過を行った。結果を第1表に示す。

〔本発明の効果〕

本発明によって、半導体工業における今後の高集積化に適応した超純水の製造が可能になり、該工業における物の品質向上に役立つ事が期待される。

特許出願人 旭化成工業株式会社

DERWENT-ACC-NO: 1992-138811

DERWENT-WEEK: 199217

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Removing heavy metal ion impurities from ultra-pure
water - using porous membranes having chelating gps.
in
glycidyl methacrylate polymer

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAHI]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0194771 (July 25, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 04083585 A	March 17, 1992	N/A	005
N/A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 04083585A	N/A	1990JP-0194771
1990		July 25,

INT-CL (IPC): B01D071/82, C02F001/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04083585A

BASIC-ABSTRACT:

Ultra-Pure water, whose conductivity is at least 17.0 mohm.cm at 25

deg. C, is
filtered with a porous membrane in a manner that the ultra-pure water
stays in
the membrane for 1.0-300 sec.. The porous membrane has functional
gps. capable
of chelating with heavy metal ions.

Pref. the porous membrane has at least 0.3 meq./g-membrane
iminodiacetic acid
gps. which are bonded to the (micropore) surface of the membrane.

USE/ADVANTAGE - Ultra-pure water which is used in the LSI prodn.
can be highly
purified.

In an example, a porous membrane with 50 % porosity and 0.20
micron micropores
was prepd. by graft-polymerising glycidylmethacrylate on a porous
hollow fibre;
and reacting with a sodium iminodiacetate water soln. for 24 hrs. at
80 deg.
C. A soln. contg. 45 Fe, 20 Cu, and 25 Zn (all in ppb) was treated with
the
membrane; no metal ions were detected after the treatment.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: REMOVE HEAVY METAL ION IMPURE ULTRA
PURE WATER POROUS MEMBRANE
CHELATE GROUP POLYGLYCIDYL POLYMETHACRYLATE
POLYMER

DERWENT-CLASS: A88 D15 J01 L03

CPI-CODES: A12-M05; A12-W11A; A12-W11J; D04-A01E; J01-C03;
L04-C09;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0500 0605 1282 1630 2000 2180 2198 2432 2434
2653 2708 2723

3053 3245 3270 3279

Multipunch Codes: 014 04- 074 077 081 085 157 226 231 24& 336
359 37- 431 438

440 477 481 51& 56& 575 58& 595 61- 623 624 627 688 720 050 060
128 163 200 218

219 243 243 265 270 272 305 324 327 327

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-064665